

COPY**BEST AVAILABLE COPY**

POWERED BY Dialog

Semi-transparent glass ceramic for dental restoration has a high crystalline leucite content**Patent Assignee:** CHEMICHL AG**Inventors:** BEHAM G**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
WO 200010509	A1	20000302	WO 99CH249	A	19990609	200019	B
EP 1105082	A1	20010613	EP 99923360	A	19990609	200134	
			WO 99CH249	A	19990609		
US 6527846	B1	20030304	WO 99CH249	A	19990609	200320	
			US 2001763168	A	20010216		

Priority Applications (Number Kind Date): CH 981685 A (19980817)**Patent Details**

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
WO 200010509	A1	G	18	A61K-006/02	
Designated States (National): CA US					
Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE					
EP 1105082	A1	G		A61K-006/02	Based on patent WO 200010509
Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE					
US 6527846	B1			C03C-010/00	Based on patent WO 200010509

Abstract:

WO 200010509 A1

NOVELTY Semi-transparent glass ceramic for dental restoration has a high crystalline leucite content. The leucite crystals are needle- or rod-shaped and have a thickness of 0.3-1.5 microns and a length of 7.5-20 microns. The glass ceramic contains (in wt.%): 67-71 SiO₂, 8-12 Al₂O₃, 3-5 Na₂O, 8-10 K₂O, 1-3 CaO, 0.2-2 BaO, 0.5-2 CeO₂, 0.2-1 TiO₂ and 0.5-2 B₂O₃.

DETAILED DESCRIPTION An INDEPENDENT CLAIM is also included for the production of the glass ceramic comprising mixing the starting silicates, carbonates, or oxides to produce a composition having the composition of the glass ceramic, melting the resulting crude mixture at 1500 degrees C, adding the melt dropwise directly into water, grinding the solidified glass material after drying, sintering and simultaneously tempering and finally converting into a solid glass ceramic object.

USE In dental restoration.

ADVANTAGE The ceramic has improved fracture strength.

pp; 18 DwgNo 0/2

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Composition: A pigment, preferably made of chromate, vanadate, and/or manganate, is added to the composition.

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 13052664

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 7 : A61K 6/02, C03C 10/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/10509 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. März 2000 (02.03.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH99/00249		(81) Bestimmungsstaaten: CA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 9. Juni 1999 (09.06.99)		
(30) Prioritätsdaten: 1685/98 17. August 1998 (17.08.98) CH		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): CHEMICHL AG [LI/LI]; Landstrasse 114, FL-9490 Vaduz (LI).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BEHAM, Gerhard [LI/LI]; Vanetscha 8, FL-9495 Triesen (LI).		
(74) Anwalt: LIEBETANZ, Michael; Isler & Pedrazzini AG, Postfach 6940, CH-8023 Zürich (CH).		

(54) Title: GLASS-CERAMIC MATERIAL FOR DENTAL RESTORATION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) Bezeichnung: GLASKERAMIK FÜR DIE DENTALE RESTAURATION UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract

The invention relates to a glass-ceramic material for dental restoration having a high crystalline leucite content. The leucite crystals are needle- or rod-shaped, have a thickness of between 0.3 and 1.5 micrometers and are between 7.5 and 20 micrometers in length. Said glass-ceramic material is substantially semi-transparent and contains, in % by weight: between 67 and 71 % SiO₂, between 8 and 12 % Al₂O₃, between 3 and 5 % Na₂O, between 8 and 10 % K₂O, between 1 and 3 % CaO, between 0.2 and 2 % BaO, between 0.5 and 2 % CeO₂, between 0.2 and 1 % TiO₂, and between 0.5 and 2 % B₂O₃. The above glass-ceramic material presents improved fracture strength and offers new indications for the use of full ceramic materials in dental technology, notably metal-free dental restoration.



(57) Zusammenfassung

Eine Glaskeramik für die dentale Restauration weist einen hohen kristallinen Leucitgehalt auf. Dabei sind die Leucitkristalle nadel- oder stäbchenförmig und weisen eine Dicke zwischen 0,3 und 1,5 Mikrometer auf und ihre Länge beträgt zwischen 7,5 und 20 Mikrometer, wobei die Glaskeramik im wesentlichen ein semitransparentes Material ist, welches (in Gewichtsprozenten ausgedrückt) umfasst: SiO₂ 67 – 71 %, Al₂O₃ 8 – 12 %, Na₂O 3 – 5 %, K₂O 8 – 10 %, CaO 1 – 3 %, BaO 0,2 – 2 %, CeO₂ 0,5 – 2 %, TiO₂ 0,2 – 1 % und B₂O₃ 0,5 – 2 %. Dieser glaskeramische Werkstoff weist eine verbesserte Bruchfestigkeit auf und eröffnet neue Indikationsbereiche für den Einsatz von Vollkeramik in der Dentaltechnik, insbesondere die metallfreie Restauration.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Maurenien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

Glaskeramik für die dentale Restauration und
Verfahren zu deren Herstellung

10 Die Erfindung betrifft eine Glaskeramik für die dentale Restauration sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Eine solche Glaskeramik ist aus der US 4,798,536 bekannt. Dieses Patent beschreibt ein bestimmtes Porzellanmaterial, welches als Zahnersatzwerkstoff zum Einsatz kommt. Porzellan als Zahnersatzwerkstoff ist im Prinzip seit langem bekannt, wobei ebenfalls bekannt ist, dass es relativ bruchanfällig ist. Es wurden daher zumeist metallische Unterkonstruktionen verwendet, um die gewünschte Stärke zu erhalten.

20 Aus der US 4,798,536 ist ein Porzellanmaterial bekannt, welches solche Eigenschaften der Bruchfestigkeit aufweist, dass es in Alleinstellung als Dentalwerkstoff geeignet scheint.

25 Es hat sich jedoch herausgestellt, dass die im Mund auftretenden Kräfte und Belastungen das Material dennoch in einer Weise belasten können, dass es bricht.

Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der Erfindung die 30 Aufgabe zugrunde, eine Glaskeramik der eingangs genannten Art derart zu verbessern, dass sie bruchfester ist. Zudem ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zu deren Herstellung anzugeben.

Diese Aufgaben werden mit den Merkmalen der Ansprüche 1 bzw. 9 gelöst.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet. Die Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf die beigefügten Diagramme beispielhaft näher beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 eine Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahme, wobei ein Teilstrich der Skala 10 Mikrometer ausmacht, und
 Fig. 2 eine Vergrösserung der REM-Aufnahme aus Fig. 1.

Zur Herstellung der semi-transparenten in ihrer Farbe zahnähnlichen Keramik kann von einer Reihe von Feldspatprodukten ausgegangen werden, so z.B. von dem kanadischen oder dem norwegischen Feldspat. Auch andere Ausgangsmaterialien sind einsetzbar. Wichtig ist bei der Auswahl des Feldspats das Kalium-Natrium-Verhältnis. Es ist vorzugsweise Kalifeldspat einzusetzen, der als Mineral immer Natrium enthält. Das Verhältnis Na₂O zu K₂O sollte kleiner als 1 zu 10 sein. Die der Erfindung zugrunde liegende Glaskeramik, d.h. das Endprodukt, entspricht folgender Zusammensetzung in Gewichtsprozenten:

Material	Gewichtsprozent
SiO ₂	65-75
Al ₂ O ₃	8-12
Na ₂ O	3-6
K ₂ O	8-11
CaO	1-3
BaO	0-2
CeO ₂	0,5-1
TiO ₂	0,2-0,5
B ₂ O ₃	0,5-2

Die Rohstoffe sind in Form von Silikaten, Carbonaten oder Oxiden gemischt worden. Die resultierende Rohstoffmischung ist in einem Kaskadentiegel bei ungefähr 1500°C und einem Durchlauf von ungefähr 2 kg/h geschmolzen worden. Die Verweildauer im Tiegel lag 5 bei ungefähr einer Stunde. Die Schmelze kann auch in einem Bereich von 1470 Grad Celsius bis 1550 Grad Celsius und in anderer Form geschmolzen werden.

Die Glasschmelze ist dann aus dem Schmelzofen direkt in Wasser 10 getropft worden und erstarrte spontan zu einem amorphen griessförmigen Glas. Nach dem Trocknen der im Wasser abgeschreckten Glasschmelze erfolgte das Mahlen des grobkörnigen Glases in einer Kugelmühle. Sobald das Mahlgut an der Mahltrommel klebte, ist die Trockenmahlung beendet worden. Das resultierende 15 Glaspulver ist nach dem Mahlen durch ein Sieb < 80 Mikron gesiebt worden. Die mittlere Korngrösse betrug ca. 20 Mikron.

Zur Herstellung von dentalen Restaurationsprodukten aus Glaskeramik ist das Sintern und Tempern des Glases zu den gewünschten 20 Formen und Gegenständen durchgeführt worden. Diese Verfahren werden in der Dentaltechnik zur Herstellung des Zahnersatzes angewandt.

In einer alternativen Vorgehensweise kann das Glaskeramikpulver 25 auch trocken verpresst und anschliessend durch einen Sinter-Temperbrand in einen festen Glaskeramikgegenstand überführt werden. Diese Vorgehensweise wird vorteilhafterweise zur Herstellung von Halbzeug bzw. Rohlingen verwendet, aus denen nach der CAD-CAM-Technik ein individuelles Keramikobjekt vorzugsweise für 30 die zahnärztliche Restauration hergestellt wird.

Der entsprechend obiger Vorgehensweise hergestellte Werkstoff ist eine leucitverstärkte Keramik, mit der vollkeramische Kronen ohne Metallverstärkung hergestellt werden können. Der Leucitan- 35 teil der neuen Glaskeramik beträgt mehr als 90 Prozent. Diese

Angabe ist aus den REM-Aufnahmen zu entnehmen, da eine analytische quantitative Bestimmung im allgemeinen ungenau ist. Der hohe thermische Ausdehnungskoeffizient von $19,0 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ weist ebenfalls auf einen hohen Leucitgehalt hin. Der Literaturwert des Leucit wird mit 20 bis 22 angegeben.

Die Kristalle bei der US 4,798,536 sind kleiner als 35 Mikron, vorzugsweise kleiner als 5 Mikron, und sind im wesentlichen blattförmig mit einem Verhältnis von Länge zu Breite von 1:1 bis 10 1:3 und weisen Hauptdimensionen in zwei Richtungen zwischen 1 und 10 Mikron auf.

Bei den Kristallen gemäss der vorliegenden Erfindung ist eine neue nadelförmige und stark verfilzte Struktur entstanden. Die einzelnen Kristalle sind nadel- oder stäbchenförmig mit einer Dicke zwischen 0,3 und 1,5 Mikrometer und weisen eine Länge zwischen 7,5 und 20 Mikrometer auf. Sie orientieren sich vorzugsweise in Gruppen sternförmig ausgehend von einem Keim als Mittelpunkt, von dem aus sich die Leucitkristalle entlang von sternförmigen Bahnen ausbilden. Beim Aufheizen des amorphen Glases bilden sich im Temperaturbereich von 800 bis 900 Grad Celsius die Leucitkristalle. Bereits nach zwei Minuten Haltezeit ist visuell eine deutliche Trübung des ursprünglich transparenten Glases erkennbar. Die Stäbchen sind vorzugsweise 0,5 bis 1 Mikrometer dick bei einer Länge zwischen 8 und 12 Mikrometer. Das Verhältnis von Länge zu Breite beträgt mindestens 5:1 und kann bis zu 15:1 hinaufgehen. Vorzugsweise liegt es im Bereich um 20 10:1.

30 Aus diesem Glaskeramikwerkstoff mit einem hohen Anteil an nadelförmigen, in situ erzeugten Leucitkristallen wurden Prüfkörper gesintert, mit der Diamantsäge gesägt und die Dreipunktbiegefestigkeit bestimmt. Die gesägten Prüfkörper wiesen eine Biegefestigkeit von 200 MPa auf und bei einer entsprechenden 35 Oberflächenbehandlung wie Glasieren wurden Festigkeiten zwischen

300 und 350 MPa erzielt. Der neue glaskeramische Werkstoff weist daher eine verbesserte Bruchfestigkeit auf und er eröffnet neue Indikationsbereiche für den Einsatz von Vollkeramik in der Dentaltechnik, insbesondere die metallfreie Restauration.

5

Die Zusammensetzung des Glases ermöglicht nun das gleichzeitige Temperi und Sintern. Die Kristallisation erfolgt relativ spontan und in kurzer Zeit in wenigen Minuten. Nach dem Sintern des Glaspulvers bilden sich die nadelförmigen Kristalle in sternförmiger Anordnung. Das übliche Zweiphasen-Herstellungsverfahren reduziert sich auf einen einzigen Verfahrensschritt, wobei Sintern und Kristallisation simultan erfolgen. Die dabei entstehende nadel- bzw. faserförmige Kristallstruktur verstärkt die Festigkeit gegenüber bisherigen Leucitformen.

10

Die beiliegenden Fig. zeigen REM-Aufnahmen, bei denen der glaskeramische Werkstoff eine hohe Konzentration ineinander verfilzter Kristallnadeln mit der Dimension von 1 Mikron Durchmesser und 10 Mikron Länge aufweist. Die dabei erreichte Dreipunktbiegefestigkeit der leucitverstärkten Glaskeramik ist dabei etwa doppelt so hoch wie bei konventionellen leucitverstärkten Keramiken.

Der Wärmeausdehnungskoeffizient für reine Leucitkristalle liegt ungefähr bei $20 \text{ bis } 22 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Mit der Glaskeramik gemäss der Erfindung kann ein Wert von $19 \text{ bis } 20 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ erreicht werden, was ein Spiegelbild der verbesserten Festigkeit ist. Die Glasmatrix weist einen Koeffizienten auf, der bei ungefähr $10 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ liegt.

20

Der Stand der Technik kennt relativ inhomogene Leucitkristallverteilungen, die grosse Flächen und damit auch grosse Angriffsflächen für Kräfte bilden. Die Leucitkristalle sind beim Stand der Technik in amorphe Materialien lediglich eingebettet und

bilden Festigkeitsinseln in der amorphen Glasphase. Die Erfin-
dung dagegen liefert lange und dünne Kristalle, die in verschie-
denste Richtungen orientiert sind und die, wie es in den Zeich-
nungen erkennbar ist, nicht nur Festigkeitsinseln in der amor-
5 phen Glasphase bilden sondern in verbundener Weise um den Keim
im Sternmittelpunkt feste Strukturen erstellen, in denen Mate-
rialbrüche im Mikrobruchbereich bereits sicher nach kurzen Wegen
aufgehalten werden.

Patentansprüche

5 1. Glaskeramik für die dentale Restauration mit einem hohen kristallinen Leucitgehalt, wobei die Leucitkristalle nadel- oder stäbchenförmig sind, diese eine Dicke zwischen 0,3 und 1,5 Mikrometer aufweisen und deren Länge zwischen 7,5 und 20 Mikrometer beträgt, und wobei die Glaskeramik im wesentlichen ein semi-transparentes Material ist, welches umfasst:

Material	Gewichtsprozent
SiO ₂	67 - 71
Al ₂ O ₃	8 - 12
Na ₂ O	3 - 5
K ₂ O	8 - 10
CaO	1 - 3
BaO	0,2 - 2
CeO ₂	0,5 - 2
TiO ₂	0,2 - 1
B ₂ O ₃	0,5 - 2

10 2. Glaskeramik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die die Leucitkristalle bildenden Nadel oder Stäbchen Bündel von Nadeln oder Stäbchen bilden.

15 3. Glaskeramik nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die die Leucitkristalle bildenden Bündel aus Nadeln oder Stäbchen ausgehend von einem Mittelpunkt im wesentlichen sternförmig angeordnet sind.

20 4. Glaskeramik nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Leucitkristalle eine Dicke von ungefähr 0,5 bis 1 Mikrometer bei einer Länge zwischen 8 und 12 Mikrometer aufweisen.

5. Glaskeramik nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das semi-transparente Material umfasst:

Material	Gewichtsprozent
SiO ₂	68 - 71
Al ₂ O ₃	9 - 11
Na ₂ O	4 - 5
K ₂ O	9 - 10
CaO	1,5 - 2,5
BaO	0,5 - 1,5
CeO ₂	0,5 - 1
TiO ₂	0,2 - 0,5
B ₂ O ₃	0,5 - 2

5 6. Glaskeramik nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dem semi-transparenten Material der Glaske-
ramik ein Pigment hinzugefügt ist.

10 7. Glaskeramik nach Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment aus der Gruppe der Chromate, Vanadinate, Manganate und Mischungen von diesen ausgewählt ist.

15 8. Glaskeramik nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmeausdehnungskoeffizient ungefähr $19 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ beträgt.

9. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik für die dentale Restauration nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsprodukte Silikate, Carbonate oder Oxide in einer solchen Zusammensetzung gemischt werden, dass sie
20 nach dem Schmelzvorgang die Zusammensetzung der besagten semi-transparenten Glaskeramik aufweisen, dass die resultierende Rohstoffmischung in einem Kaskadentiegel bei ungefähr 1500°C geschmolzen wird, dass die Glasschmelze aus dem Schmelzofen direkt in Wasser getropft wird, dass das erstarrte Glasmaterial nach
25 dem Trocknen in einer Trockenmahlung gemahlen wird, und dass zur

Herstellung von dentalen Restaurationsprodukten aus Glaskeramik das Glaspulver zu den gewünschten Formen und Gegenständen gesintert und gleichzeitig getempert wird oder dass das Glaspulver trocken verpresst und anschliessend durch einen Sinter-
5 Temperbrand in einen festen Glaskeramikgegenstand überführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die dentalen Restaurationsprodukte in Form von Kronen oder Inlays auf einem feuerfesten Modell mit einem aus dem Glaspulver und Wasser gebildeten Schlicker geformt und anschliessend bei ungefähr 820 Grad Celsius bei 10 Minuten Haltezeit gesintert und getempert werden oder dass die dentalen Restaurationsprodukte in einem feuerfesten Modell aus einer plastifizierten Glasmasse 15 kaltgepresst und anschliessend bei ungefähr 800 bis 900 Grad Celsius unter Druck gesintert und getempert werden.

1/1

Fig. 1



Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/CH 99/00249

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K6/02 C03C10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K C03C C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 272 745 A (AMERICAN THERMOCRAFT CORP) 29 June 1988 (1988-06-29) cited in the application page 3, line 39 - page 5, line 54 claims ---	1-10
A	US 5 622 551 A (ERBE ERIK M ET AL) 22 April 1997 (1997-04-22) column 4, line 5 - line 6 column 5, line 20 - line 48 column 8, line 27 - column 9, line 42 ---	1,6-9
A	EP 0 475 528 A (ELEPHANT EDELMETAAL BV) 18 March 1992 (1992-03-18) page 3, line 24 - line 26 page 5, line 1 - line 6 ---	1,8 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

17 August 1999

26/08/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cousins-Van Steen, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No PCT/CH 99/00249

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 653 791 A (DIMEGLIO LISA M ET AL) 5 August 1997 (1997-08-05) claims; tables ----	1,8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7833 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 78-59289A XP002112378 & JP 53 078220 A (OSAKA CITY), 11 July 1978 (1978-07-11) abstract ----	
A	EP 0 690 030 A (IVOCLAR AG) 3 January 1996 (1996-01-03) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'	ntional Application No
	PCT/CH 99/00249

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0272745	A 29-06-1988	US 4798536 A		17-01-1989
		AT 75137 T		15-05-1992
		CA 1272222 A		31-07-1990
		DE 3778513 A		27-05-1992
		JP 63287709 A		24-11-1988
		JP 1882859 C		10-11-1994
		JP 6000662 B		05-01-1994
		JP 63265856 A		02-11-1989
US 5622551	A 22-04-1997	WO 9511866 A		04-05-1995
EP 0475528	A 18-03-1992	NL 9001986 A		01-04-1992
		AT 110254 T		15-09-1994
		DK 475528 T		19-09-1994
		ES 2059042 T		01-11-1994
		JP 4230611 A		19-08-1992
		US 5453290 A		26-09-1995
US 5653791	A 05-08-1997	AU 1621397 A		22-01-1998
		CA 2199569 A		12-09-1997
		EP 0795311 A		17-09-1997
		JP 10036137 A		10-02-1998
JP 53078220	A 11-07-1978	JP 1050688 C		26-06-1981
		JP 55040546 B		18-10-1980
EP 0690030	A 03-01-1996	DE 4423793 C		22-02-1996
		AT 152701 T		15-05-1997
		AU 677122 B		10-04-1997
		AU 2176195 A		25-01-1996
		CA 2153130 A		02-01-1996
		DE 59500223 D		12-06-1997
		JP 2703520 B		26-01-1998
		JP 8040746 A		13-02-1996
		US 5698019 A		16-12-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In internationales Aktenzeichen
PCT/CH 99/00249

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 7 A61K6/02 C03C10/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K C03C C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 272 745 A (AMERICAN THERMOCRAFT CORP) 29. Juni 1988 (1988-06-29) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 39 – Seite 5, Zeile 54 Ansprüche ---	1-10
A	US 5 622 551 A (ERBE ERIK M ET AL) 22. April 1997 (1997-04-22) Spalte 4, Zeile 5 – Zeile 6 Spalte 5, Zeile 20 – Zeile 48 Spalte 8, Zeile 27 – Spalte 9, Zeile 42 ---	1,6-9
A	EP 0 475 528 A (ELEPHANT EDELMETAAL BV) 18. März 1992 (1992-03-18) Seite 3, Zeile 24 – Zeile 26 Seite 5, Zeile 1 – Zeile 6 ---	1,8 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17. August 1999

26/08/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cousins-Van Steen, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/CH 99/00249

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 653 791 A (DIMEGLIO LISA M ET AL) 5. August 1997 (1997-08-05) Ansprüche; Tabellen ----	1,8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7833 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 78-59289A XP002112378 & JP 53 078220 A (OSAKA CITY), 11. Juli 1978 (1978-07-11) Zusammenfassung ----	
A	EP 0 690 030 A (IVOCLAR AG) 3. Januar 1996 (1996-01-03) -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 99/00249

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
EP 0272745 A	29-06-1988	US	4798536 A		17-01-1989
		AT	75137 T		15-05-1992
		CA	1272222 A		31-07-1990
		DE	3778513 A		27-05-1992
		JP	63287709 A		24-11-1988
		JP	1882859 C		10-11-1994
		JP	6000662 B		05-01-1994
		JP	63265856 A		02-11-1989
US 5622551 A	22-04-1997	WO	9511866 A		04-05-1995
EP 0475528 A	18-03-1992	NL	9001986 A		01-04-1992
		AT	110254 T		15-09-1994
		DK	475528 T		19-09-1994
		ES	2059042 T		01-11-1994
		JP	4230611 A		19-08-1992
		US	5453290 A		26-09-1995
US 5653791 A	05-08-1997	AU	1621397 A		22-01-1998
		CA	2199569 A		12-09-1997
		EP	0795311 A		17-09-1997
		JP	10036137 A		10-02-1998
JP 53078220 A	11-07-1978	JP	1050688 C		26-06-1981
		JP	55040546 B		18-10-1980
EP 0690030 A	03-01-1996	DE	4423793 C		22-02-1996
		AT	152701 T		15-05-1997
		AU	677122 B		10-04-1997
		AU	2176195 A		25-01-1996
		CA	2153130 A		02-01-1996
		DE	59500223 D		12-06-1997
		JP	2703520 B		26-01-1998
		JP	8040746 A		13-02-1996
		US	5698019 A		16-12-1997

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.